Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г.В.Плеханова,
т. XCI, 1982 г.

УДК 551.193:628.163

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОЧИСТКИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ЧЕТВЕРТИЧНОГО ВОДОНОСНОГО КОМПЛЕКСА СЕВЕРО-ДВИНСКОЙ ВПАДИНЫ ОТ ПОВЫШЕННЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЖЕЛЕЗА

В.А.ХОДИНА

При решении задач водоснабжения часто возникает необходимость очистки воды от избыточных концентраций веществ, содержащихся в ней, в частности от соединений железа. Железистые воды широко распространены по территории СССР, особенно в гумидных областях. По требованиям ГОСТа 2874-73 содержание железа в питьевых водах не должно превышать 0,3 мг/л.

Определение общей концентрации железа в подземных водах достаточно сложно. Это связано с неустойчивостью этого компонента, а также с тем, что железо в формах коллоидов и органических комплексов сохраняется в широких диапазонах pH-Eh. Роданидный метод, рекомендуемый ГОСТом и широко используемый в производственных условиях, не учитывает этой особенности железа и поэтому результаты анализа часто не отражают истинного его содержания. Определение концентрации железа с орто-фенантролином дает заниженные результаты по сравнению с $\alpha,-\alpha'-$ дипиридиловым методом на 30-70 %. Поэтому содержание железа в подземной воде определялось колориметрическим методом с $\alpha-$, α' -дипиридилом непосредственно у водопункта, а также в лабораторных условиях с предварительной деструкцией органического вещества [5].

В настоящее время применяют несколько способов обезжелезивания подземной воды. Выбор способа обезжелезивания зависит от гидрогеохимических характеристик воды: формы миграции и концентрации железа в подземной воде, pH, присутствия растворенного органического вещества.

Так, если железо содержится в воде в виде бикарбоната, соединения нестойкого и при известных условиях гидролизующегося и распадающегося на гидрат закиси железа и углекислоту, применяют аэрационный способ очистки с последующим отстаиванием и фильтрованием. Аэрацией воды достигается насыщение воды кислородом и удаление части углекислоты, вследствие чего повышается pH воды, что способствует окислению железа.

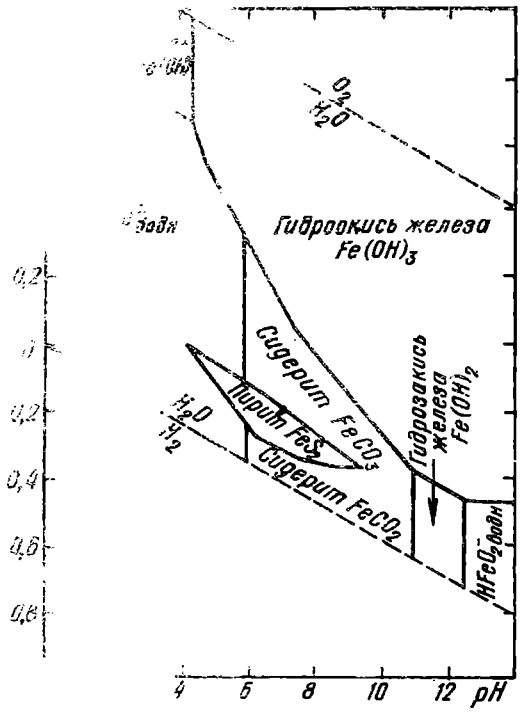
В водах, содержащих растворенное органическое вещество, железо может находиться в виде трехвалентных соединений (комплексные соединения), в коллоидной форме, при этом органические соединения выступают в роли защитных коллоидов, препятствующих коагуляции гидрата окиси железа и выпадению его в осадок. В этих случаях для осаждения железа используют реагентные методы, т.е. добавляют в обрабатываемую воду хлорную известь, щелочь. Применяют также комбинации аэрационного и реагентного методов. Кроме того, в настоящее время внедряется способ обезжелезивания воды в подземных условиях. Этот способ целесообразно применять при следующих показателях качества воды: содержание Fe^{2+} не более 5-6 мг/л, окисляемость до 6,5 мг/л O_2, щелочность более 2,5 мг-экв/л, pH>6,7, содержание H_2S и $CO_{2\,своб}$ соответственно не более 0,5 и 25-30 мг/л. Таким образом, выбор способа обезжелезивания основывается на геохимических особенностях миграции железа [4].

Рассмотрим геохимические особенности накопления и формы миграции железа в подземных водах четвертичного водоносного комплекса Северо-Двинской впадины и результаты пробного обезжелезивания.

Водоносный комплекс четвертичных отложений приурочен к толще песчано-глинистых отложений мощностью до 40-50 м. В водоносном комплексе повсеместно выделяются выдержанные глинистые прослои мощностью 1-2 м, содержащие погребенные торфяники, обогащенные органическим веществом. При сопоставлении химических анализов подземных вод с геологическими разрезами наблюдается приуроченность повышенного содержания железа в подземных водах к углубленным участкам долины Сев.Двины, на которых встречаются глинистые прослои с обильным содержанием органики.

Гидрохимическая обстановка в четвертичном водоносном комплексе достаточно сложна. Установлено присутствие вод инфильтрационного и морского происхождения. На расстоянии 38 км от Двинской губы вверх по долине реки соленые воды, заполняющие нижнюю часть четвертичного комплекса, по составу катионов идентичны воде Белого моря. Анионный состав этой воды отличается от морской отсутствием сульфатов и увеличением содержания гидрокарбонатов. В толще активно протекают процессы сульфатредукции по схеме $SO_4^{2-} + 2H_2O + 2C_{орг} \rightarrow H_2S + 2HCO_3^-$ [2]. Содержание гидрокарбоната в подземной воде достигает 1,0-1,5 г/л. На расстоянии 38-63 км от Двинской губы в долине реки также содержатся соленые воды, однако по составу они совпадают с подземными водами терригенного водоносного комплекса [2]. В верхней части водоносного комплекса (до 20 м) находятся пресные гидрокарбонатные кальциевые воды инфильтрационного происхождения. Как в соленых, так и в пресных водах встречены повышенные концентрации железа, содержание которого изменяется от 2 до 165 мг/л.

Формы миграции железа в воде четвертичного водоносного комплекса контролируются соотношением Eh-pH и содержанием растворенного карбоната, серы и органического вещества, которое существенно меняется как по площади, так и по разрезу Северо-Двинской впадины, что вызвано внедрением соленой морской воды и разгрузкой соленых вод нижележащего терригенного водоносного комплекса. На основании термодинамических расчетов установлено, что устойчивыми нерастворимыми формами являются пирит и сидерит (рис.1),



ношение устойчивости гидро-
ватов, сульфидов при 25 °С и
давлении ($Fe^{2+} = 10^{-6}$; ΣS
10^{-6}; ΣCO_2 10^{-2})

а в жидкой фазе железо должно находиться прежде всего в виде двухвалентного иона. Присутствие органического вещества, однако нарушает эту схему и в воде часто появляется трехвалентное железо в форме органических комплексов. Перед проведением экспериментов по обезжелезиванию воды нами были проведены на скважинах опыты по наблюдению за кинетикой окисления железа при продувании (барботировании) воздухом. Процесс окисления контролировался замерами pH, Eh, содержания CO_2 и Fe^{2+} (рис.2). Окисление двухвалентного и гидролиз трехвалентного железа могут быть представлены реакцией

$$4Fe^{2+} + 8HCO_3^- + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3 + 8CO_2,$$

рой при окислении I мг Fe^{2+} образуется I,6 мг свободной углерода и на 0,043 мг снижается общая щелочность воды. В итоге pH воды понижается. Одновременно происходит десорбция свободного углерода из воды в воздух, а также адсорбция растворенной свободной двуокиси углерода гидроокисью железа. Наши эксперименты показали альную возможность очистки воды от избыточных концентраций же-

Пробное обезжелезивание воды проводилось двумя способами: предварительной аэрацией с последующим фильтрованием и реагентным способом с добавлением хлорной извести.

хнология проведения опытов следующая: пробу воды (6–8 л) медленно в верхнюю разбрызгивающую насадку, в дне которой сделано отверстий диаметром 1 мм, равномерно распределенных по всей площади верхней насадки вода тонкими струйками перетекала в нижнюю насадку и далее приемный сосуд (рис.3). Затем вода отстаивалась в течение 2 ч фильтровалась через полимиктовый песчаный фильтр (диаметр зерен 0,25-0,5 мм, диаметр фильтра 8,5 см, высота загрузки 0,75 м), так, чтобы воды профильтровалось в течение I ч. Первые I,5 л фильтрата выливали а остальном фильтрате определяли pH, содержание CO_2, HCO_3^-, Fe^{2+} и жел предварительным разрушением органики по методике [5].

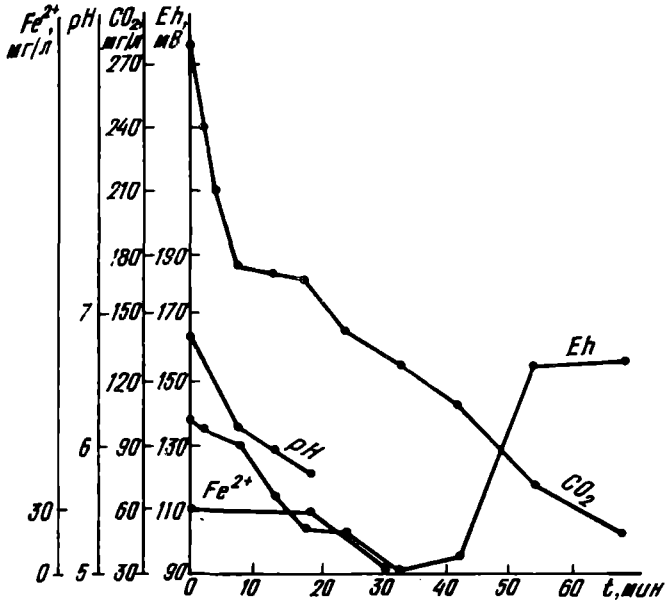


Рис.2. Изменение во времени Eh-pH, содержаний CO_2 и Fe^{2+} в воде при аэрации кислородом воздуха

Как видно из таблицы, только предварительная аэрация с последующей фильтрацией через песчаный фильтр уменьшила ионное содержание железа до 0,5 мг/л. Значительную роль в очистке воды от железа сыграл процесс фильтрации через песчаный фильтр. В толще фильтра окисляется гидрат закиси, коагулируются и задерживаются хлопья гидрата окиси железа, что объясняется контактным действием загрузки фильтра на коллоиды гидрата окиси железа, образовавшиеся в процессе аэрации и отстаивания. Ранее выпавшие в толще загрузки хлопья гидрата окиси железа играют роль катализатора в процессе окисления закисного и коагулирования коллоидов окисного железа. Опыт показывает, что использование песчаного фильтра, прошедшего зарядку загрузки окислами железа положительно влияет на процесс очистки воды от железа [1]. Установлено также, что если при аэрации воды кислородом окислительно-восстановительный потенциал увеличивается с 100 до 255 мВ, то это соответствует времени зарядки загрузки 96-192 ч, а для осаждения хлопьев гидрата окиси железа необходимо 95 ч [1]. После завершения процесса зарядки наступает стабильный режим работы, при котором эффект обезжелезивания мало зависит от параметров загрузки и скорости фильтрации.

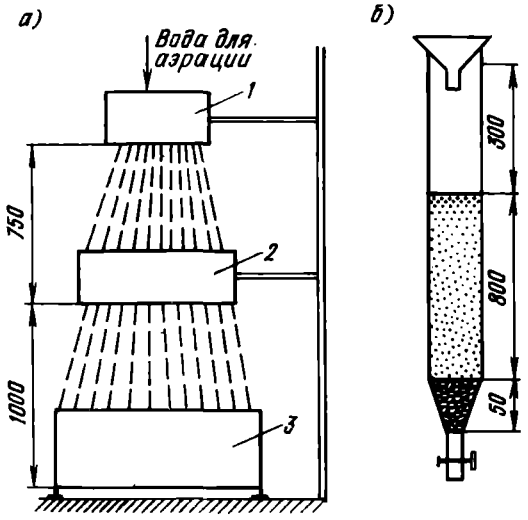


Рис.3. Аэрационный прибор (а) и лабораторный фильтр (б)
1 и 2 - верхняя и нижняя разбрызгивающие насадки; 3 приемный сосуд

Следует обратить внимание на изменение содержания железа, находящегося в воде в виде комплексных соединений с растворимым органическим веществом.

Результаты пробного обезжелезивания

Содержание компонента, мг/л	Исходная вода	Проба			
		1-я	2-я	3-я	4-я
pH	6,8	6,8	7,0	7,4	7,4
CO_2	244	222	242	110,0	110
HCO_3	1525	747	777,7	655,7	590
Fe^{2+}	25	10-25	10-15	0,5	0,12
Fe^{3+} после предварительного разрушения органики	3,5			0,8	0,6
Перманганатная окисляемость	12,32			9,72	8,96

Примечание. 1-я проба - после фильтрации через песчаный фильтр; 2-я - после однократной аэрации; 3-я - после однократной аэрации, двухчасового отстаивания и фильтрации через песчаный фильтр; 4-я - после трехкратной аэрации, добавления хлорной извести, двухчасового отстаивания и фильтрации через песчаный фильтр.

По методике [5] установлено, что в исходной воде в виде органических комплексов находится 3-6 мг/л железа. После проведения пробного обезжелезивания методом аэрации с последующей фильтрацией оказалось, что содержание железа после предварительного разрушения органического вещества уменьшилось до 0,5-0,8 мг/л, т.е. общее содержание железа в воде после ее очистки данным методом составит 1,0-1,2 мг/л.

Нами опробован и комбинированный метод обезжелезивания: после трехкратной аэрации в воду был добавлен прозрачный раствор хлорной извести из расчета 220 мг/л Cl^- В этом случае общее содержание железа, включая ионное и закомплексованное, снизилось до 0,5-0,7 мг/л.

На основании результатов очистки воды от повышенного содержания железа, а также по опыту очистки подземных вод, идентичных по химическому составу, можно рекомендовать технологическую схему, предусматривающую первичную глубокую аэрацию, обработку воды в слое взвешенного осадка, затем упрощенную аэрацию (вторичную) и фильтрование через зернистую загрузку. Кроме того, технология обработки должна быть дополнена использованием реагентов [3]. Рассматриваемая технологическая схема состоит из специального аэрационного устройства (градирня, каскад, брызгальный бассейн и др.) осветлителя со взвешенным осадком с поддонными осадкоуплотнительными модулями, размещенными в зоне осветления воды, и скорого осветлительного фильтра, над зеркалом воды которого путем ее излива осуществляется вторичная аэрация.

ЛИТЕРАТУРА

1. Золотова Е.Ф., Асс Г.Ю. Очистка воды от железа, фтора, марганца и сероводорода. М., Стройиздат, 1975.

2. Коротков А.И., Малов А.И. Формирование подземных вод в дельтах северных рек Европейской территории СССР. – Советская геология, 1981, № 5.

3. Корыстин П.В. Обезжелезивание воды на открытых установках малой производительности для хозяйственно-питьевых целей. – В кн.: Вопросы водоснабжения / Научн. ред. М.И.Богданов. Л.–М., Госстройиздат, 1956.

4. Николадзе Г.И. Обезжелезивание природных и оборотных вод. М., Стройиздат, 1978.

5. Труфанов А.И. Рекомендации по унификации методов исследований пресных железистых вод. Хабаровск, изд. Хабаровского комплексн. научно-исслед. ин-та, 1980.